

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58-138706

⑤ Int. Cl.³
 C 08 F 10/00
 4/02
 4/64

識別記号
 101

序内整理番号
 7823-4 J
 7445-4 J
 7445-4 J

⑩ 公開 昭和58年(1983) 8月17日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 15 頁)

④ オレフィンの重合法

① 特 願 昭57-19679
 ② 出 願 昭57(1982) 2月12日
 ③ 発明者 木岡謙
 大竹市御園一丁目3番6号
 ④ 発明者 柏典夫

岩国市海土路町二丁目55番18号

⑤ 発明者 牛田善久
 大竹市御園一丁目3番5号
 ⑥ 出願人 三井石油化学工業株式会社
 東京都千代田区霞が関3丁目2
 番5号
 ⑦ 代理人 弁理士 小田島平吉 外1名

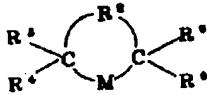
明細書

1. 発明の名称

オレフィンの重合法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン触媒成分であつて、該電子供与体が、(i)多価カルボン酸、多価ヒドロキシ化合物及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれる多官能性化合物のエステル、(ii) $RCOOR'$ のヒドロカルビル基 R 、 R' の少なくとも1個が分歧鎖状又は環含有鎖状の基であるモノカルボン酸エステル及び(iii)炭酸ガステルからなる群より選ばれるエステルであるチタン触媒成分。
 (b) 有機アルミニウム化合物触媒成分及び
 (c) 一般式



(式中、 R^* は炭化水素基、 R^* 、 R^* 、 R^* 、 R^* は水素又は炭化水素基であつて、 R^* と R^* 及び R^* と R^* のそれぞれ少なくとも一方は炭化水素基であり、 R^* と R^* 又は R^* と R^* は互いに連結して環を形成していてもよい。MはN又はOである)なる骨格を有する複素環化合物又は一般式



(R^* 、 R^* は、炭化水素基であり、少なくとも一方は、3級アルキル基又はオルソアルキル基置換アリール基である)で示されるケトンから形成される触媒の存在下にオレフィンを重合もしくは共重合することを特徴とする

特開昭58-138706 (2)

立体規則性などにおいて一層の改良が望まれている。

例えば重合後の後処理操作を施さずに高品質のオレフィン重合体を得るためにには、立体規則性重合体の生成比率が非常に高く、しかも遷移金属当たりの重合体収率が充分に大きなくてはならない。従来諸提案の技術は、目的とする重合体の種類によつては、上記観点において切成の水準にあると言えるものもあるが、成形機の発熱に係わる重合体中の残存ハロゲン含有量の点から見れば、充分な性能を有していると言えるものは数少ない。しかもその多くは、メルトイソデックスの大きい重合体を製造するときには、収率や立体規則性などの少なからざる低下をひき起こすという欠点を有している。

例えば特開昭55-127408号によれば、有機金属化合物と、担持されたチタン化合物と、少なくとも一種の障害ルイス塩基とからなる触媒

るオレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの重合(以下、オレフィンの共重合をも包含して用いることがある)によつて、オレフィン重合体(以下、オレフィン共重合体を包含して用いることがある)を製造する方法に関する。とくには、炭素数3以上のヨーオレフィンの重合に適用した場合、高立体規則性重合体を高収量で得ることのできるオレフィン重合体の製造方法に関する。

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、該固体触媒成分を炭素数3以上のヨーオレフィンの重合に利用するときに、高立体規則性重合体を高い触媒活性で得ることが可能であることも知られている。しかしながらその多くは、さらに活性や重合体の立

を用いてオレフィンの重合を行う方法が開示されている。しかしながらここに具体的に開示されている触媒系においては、触媒活性と立体規則性の両面から総合的に判断した場合に、未だ充分に満足すべき結果を得ているとは言い難く、とくに工業的に利用されうる分子量域での立体規則性指数は充分であるとは言えない。

本発明者らは、この提案において障害ルイス塩基として特定のものを選択するとともに、この提案に具体的に記載のない特定の電子供与体を含有するチタン触媒成分を使用することにより、著しい触媒性能の改善が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

したがつて本発明の目的とするところは、触媒活性の持続性が優れ、単位触媒当たりの重合活性や立体規則性重合能の一層優れたオレフィンの重合方法を提供するにある。本発明の他の目的ならび

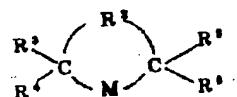
に効果は以下の記載により一層明らかとなろう。

本発明によれば、

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン触媒成分であつて、該電子供与体が、(a)多価カルボン酸、多価ヒドロキシ化合物及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれる多官能性化合物のエステル、(b)RCOOR'基のヒドロカルビル基R、R'の少なくとも1個が分岐鎖状又は環含有鎖状の基であるモノカルボン酸エステル及び(c)炭酸エステルからなる群より選ばれるエステルであるチタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分及び

(C) 一般式



特開昭58-138706(3)

(式中、R¹は炭化水素基、R²、R³、R⁴、R⁵は水素又は炭化水素基であつて、R²とR³及びR⁴とR⁵のそれぞれ少なくとも一方は炭化水素基であり、R²とR³又はR⁴とR⁵は互いに連結して環を形成していてもよい。MはN、又はOである)なる骨格を有する複素環化合物又は一般式



(R²、R³は、炭化水素基であり、少なくとも一方は、3級アルキル基又はオルソアルキル基換換アリール基である)で示されるケトンから形成される触媒の存在下にオレフィンを重合もしくは共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法が構成される。

本発明で用いるチタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び後記する特定の

化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィン等を含有していてもよい。

このようなチタン触媒成分(A)は、例えばマグネシウム化合物(もしくはマグネシウム金属)、電子供与体及びチタン化合物の相互接触によつて得られるか、場合によつては、他の反応試剤、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することができる。

かかるチタン触媒成分(A)を製造する方法としては、例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104893号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、

電子供与体を必須成分とする高活性触媒成分である。このチタン触媒成分(A)は市販のハロゲン化マグネシウムに比し、純度の低いハロゲン化マグネシウムを含み、通常、その比表面積が約3m²/g以上、好適には約40ないし約1000m²/g、より好ましくは約80ないし約800m²/g程度であつて、重合におけるヘキサン洗浄によつて実質的にその組成が変わることがない。該チタン触媒成分(A)について、ハロゲン/チタン(原子比)が約5ないし約200、とくには約5ないし約100、後記電子供与体/チタン(モル比)が約0.1ないし約1.0とくには約0.2ないし約6、マグネシウム/チタン(原子比)が約2ないし約100とくには約4ないし約50程度のものが好ましい。該成分(A)はまた、他の電子供与体、金属、元素、官能基などを含んでいてもよい。また有機又は無機の希釈剤、例えばケイ素化

同56-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号などに開示された方法に準じて製造することができる。

これらチタン触媒成分(A)の製造方法の教例について、以下に簡単に述べる。

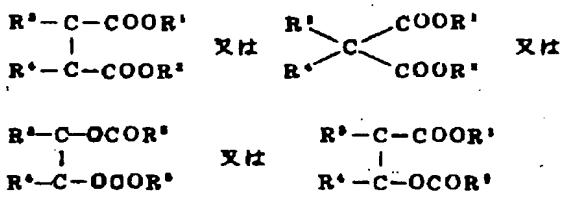
(1) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の複合物を、電子供与体、粉砕助剤等の存在下又は不存在下、粉砕し又は粉砕することなく、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。

(2) 選元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させ

特開昭58-138706 (4)

液状のヘロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にヘロゲン化炭化水素を使用したものが好ましい。

本発明の高活性チタン触媒成分(A)の構成成分となることのできる電子供与体の一つは、多価カルボン酸、多価アルコール及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれる多官能性化合物のエスチル(1)である。これら多官能性化合物のエスチルとして好適なものは、



(ここにR¹は置換又は非置換の炭化水素基、R²、R³、R⁴は水素又は置換又は非置換の炭化水素基、R⁵、R⁶は、水素あるいは置換又は非置換

る。

- (3) (2)で得られるものに、チタン化合物を反応させる。
- (4) (1)や(2)で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。
- (5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、發酵助剤等の存在下又は不存在下、及びチタン化合物の存在下に發酵し、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。
- (6) 前記(1)～(5)で得られる化合物をハロゲン又はヘロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。これらの調製法の中では、触媒調製において、

の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換又は非置換の炭化水素基である。又R¹とR²は互いに連結されていてもよい。ことに置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもので、例えばC—O—C、COOR、COOH、OH、SO₂H、—C—N—C—NH₂などの基を有するものである。上で表わされる骨格を有するものが例示できる。

この中でとくに好ましいのは、R¹、R²の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエスチルである。

多価カルボン酸エスチルとして好ましいものの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、ヨーメチルタルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソブロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジ

エチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチルジブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチルマレイン酸ジメチルマレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、ヨーメチルタルタル酸ジイソブロピル、エチルコハク酸ジアルリル、スマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エスチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフルタル酸ジエチル、ナジツタ酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エスチル、フル酸モノエチル、フル酸ジメチル、フル酸メチルエチル、フル酸モノイソブ

特開昭58-138706(5)

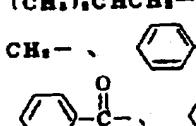
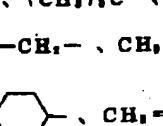
ベンゼン、2,3-ジアセトキシナフタリン、エチレンダリコールジビペレート、ブタンジオールビペレートなどを挙げることができる。

ヒドロキシ置換カルボン酸のエステルの例としては、ベンゾイルエチルサリチレート、アセチルイソブチルサリチレート、アセチルメチルサリチレートなどを例示することができる。

チタン触媒成分中に担持させることのできる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソブチル、セバシン酸ジローブチル、セバシン酸ジローオクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸エステルをあげることができる。

これら多官能性エステルの中で好ましいのは、前述した一般式の骨格を有するものであり、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン

酸、チタノクレートなどと炭素数2以上のアルコールとのエステルであり、とくに好ましくは、フタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルである。

チタン触媒成分に担持させることのできる他の電子供与体成分は、 $RCOOR'$ (R, R' は置換基を有していてよいヒドロカルビル基であつて、少なくともいずれかが分枝鎖状(脂縁状を含む)又は環含有鎖状の基である)で示されるモノカルボン酸エステルである。例えばR及び/又はR'をして、 $(CH_2)_2CH-$ 、 $C_6H_5CH(CH_3)-$ 、 $(CH_2)_2CHCH_2-$ 、 $(CH_2)_3C-$ 、 $C_6H_5CH(CH_3)CH_2-$ 、 CH_2- 、、、 $CH_2=C-$ 、などの

基であつてもよい。 R 又は R' のいずれか一方が上記の如き基であれば、他方は上記の基であつてもよく、あるいは他の基、例えば直鎖状、環状の基

であつてもよい。

具体的には、ジメチル酢酸、トリメチル酢酸、ジ-メチル醋酸、ジ-メチル醋酸、メタクリル酸、ベンゾイル酢酸等の各種モノエステル、イソプロパノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、などのアルコールの各種モノカルボン酸エステルを例示することができる。

電子供与体としてはまた炭酸エステル(C)を選択することができる。具体的には、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジイソブチルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどを例示できる。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いて該調製の段階でこれら化合物に変換せしめてもよい。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、前記(A)固体チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有する又は有しないマグネシウム化合物である。前者の例としてマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどがあげられる。こ

れらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いる事もでき、又、液状状態であつても固体状態であつてもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソブロボキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハイドライド；エノキシ塩化マグネシウム、メチルエノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハイドライド；エトキシセグネシウム、イソブロボキシマグネシウム、ブトキジマグネシウム、ローオタトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメ

チルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から調導したものあるいは、触媒成分の調製時に調導したものであつてもよい。例えば還元能を有するマグネシウム化合物とポリシリカサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エスチル、アルコール等の化合物と錯離させる事により還元能を有しないマグネシウム化合物に変化せしめる方法が挙げられる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複合物あるいは他の金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であつてもよい。これらの中で好ましいマグ

ネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OB)_x X_{4-x}$ (Bは炭化水素基、Xはハロゲン、0 ≤ x ≤ 4) で示される4種のチタン化合物が好適である。より具体的には、
 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_4Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Cl$ 、
 $Ti(On-C_4H_9)_4Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4Br$ 、
 $Ti(Ois-C_4H_9)_4Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、
 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、
 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのジハロゲン化アルコキチタン； $Ti(OCH_3)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、

特開昭58-138706(7)

シウム化合物 1 モル当たり抱持すべき電子供与体
0.05ないし 5 モル、チタン化合物 0.05ないし
5.00 モル程度の割合とすることができます。

本発明においては、以上の如きチタン触媒成分
(A) と、有機アルミニウム化合物触媒成分 (B)
及び後記する (C) 成分の組合せ触媒を用いてオ
レフィンの重合又は共重合を行う。

上記 (B) 成分としては、(i) 少なくとも分子内
K 1 個の A1—炭素結合を有する有機アルミニウ
ム化合物、例えば一般式



(ここで R¹ および R² は酸素原子、通常 1 ないし
1.5 個、好ましくは 1 ないし 4 個を含む炭化水素
基で互いに同一でも異をつてもよい。 X はハロゲ
ン、 m は 0 < m ≤ 3, 0 ≤ n < 3, q は 0 ≤ q <
3, q は 0 ≤ q < 3 の数であつて、しかも m + n
+ p + q = 3 である) で表わされる有機アルミニ

ウム化合物 (A) の調製において、チタン
化合物、マグネシウム化合物及び抱持すべき電子
供与体、さらに必要に応じて使用されることのある
電子供与体、例えばアルコール、エノール、
モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、アル
ミニウム化合物などの使用量は、調製方法によ
つて異なり一概に規定できないが、例えばマグネ

ウム化合物、(i) 一般式



(ここで M¹ は Li, Na, K であり、 R¹ は前記
と同じ) で表わされる第 1 族金属とアルミニウム
との錯アルキル化合物などを挙げることができる。

前記の (ii) に属する有機アルミニウム化合物とし
ては、次のものを例示できる。一般式



(ここで R¹ および R² は前記と同じ。 n は好まし
くは 1.5 ないし 3 の数である。)、一般式



(ここで R¹ は前記と同じ。 X はハロゲン、 n は
好ましくは 0 < n < 3 である。)、一般式



(ここで R¹ は前記と同じ。 n は好ましくは 2 と
n < 3 である。)、一般式



(ここで R¹ および R² は前記と同じ。 X はハロゲ
ン、 0 < m ≤ 3, 0 ≤ n < 3, 0 ≤ q < 3 で、 m
+ n + q = 3 である) で表わされるものなどを例
示できる。

(ii) C に属するアルミニウム化合物において、より
具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチル
アルミニウムなどをトリアルキルアルミニウム、
トリイソブチニルアルミニウムのようなトリアル
ケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエト
キシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどの
ジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルア
ルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウ
ムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウム
セスキアルコキシドのほかに、 R¹mA1(OR²)_{n-m}
などで表わされる平均組成を有する部分的にアル
コキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチル
アルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムク

ロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキヘライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのようなアルキルアルミニウムジヘライドなどの部分的にヘロダノ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミド

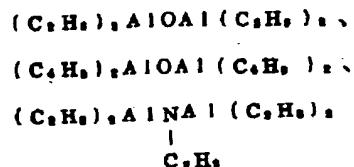


(式中、R¹ は炭化水素基、好ましくは置換又は非置換のアルキレン基であり、好ましくは該アルキレン基は炭素数 3 又は 4 のアルキレン基である。置換アルキレン基である場合、該置換基は、例えば炭化水素基、例えばアルキル基、アシルオキシ基、アルコキシル基などである。R²、R³、R⁴、R⁵ は水素又は置換基を有していてよい炭化水素基であつて、R² と R³ の少なくともいずれか一方、及び R⁴ と R⁵ の少なくともいずれか一方が炭化水素基であり、R² と R³ 又は R⁴ と R⁵ は互いに連結して環、例えば炭素環や複素環を形成していてもよい。好ましくは R²、R³、R⁴、R⁵ の全てが炭化水素基である。また R² と R³ 及び又は R⁴ と R⁵ の一方が水素である場

特開昭58-138706 (8)
などの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(iii)に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ などを例示できる。

また(II)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として、例えば

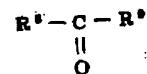


などを例示する。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

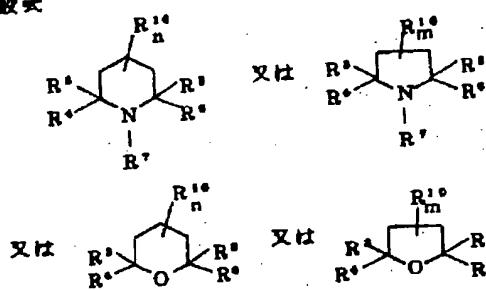
前記(C)成分は、一致式

合には、他方は2級又は3級の炭化水素基である
ことが望ましい。MはN又はOである)なる骨格
を有する複素環化合物又は一般式



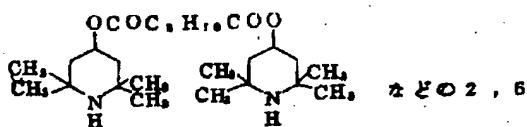
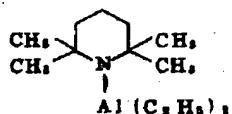
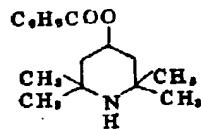
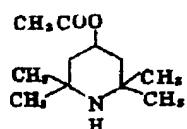
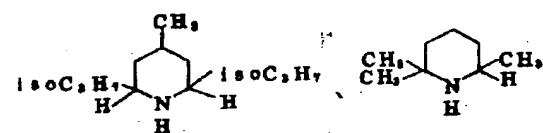
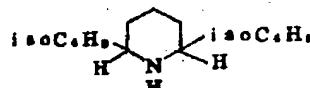
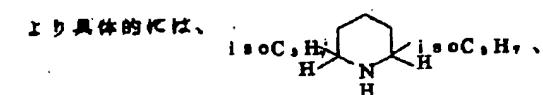
(R¹、R²は炭化水素基であり、その少なくとも一方は3級アルキル基又はオルソアルキル基置換アリール基である)で示されるケトンである。

具体的には、例えば前記種素環化合物として一
般式

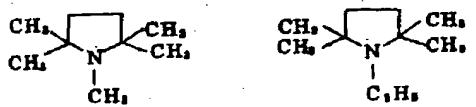
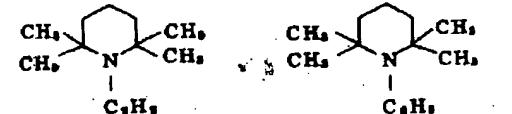
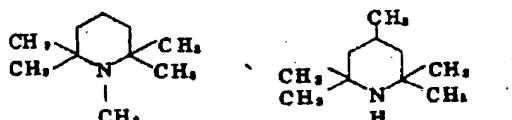
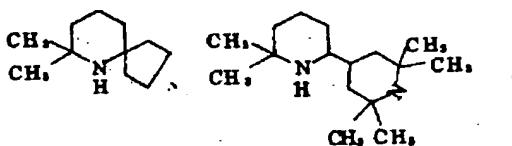
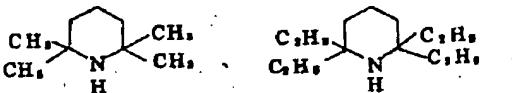
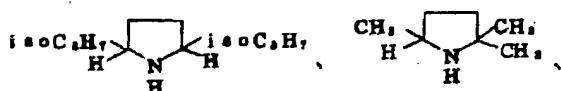


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は前記と同じ、R'は水素又は炭化水素基、金属、アルキル金属、などの置換基、R¹⁰は水素、炭化水素基、例えばアルキル基、アシルオキシ基、アルコキシル基など0≤n≤3、0≤m≤2であり、n個又はm個のR¹⁰は同一でも異なるものであつてもよい。)なる骨格を有する化合物を例示することができる。

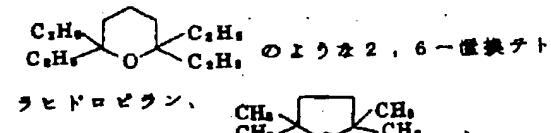
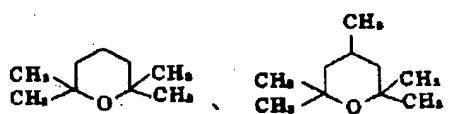
より具体的には、



一置換ピペリジン類、



などの2,5-置換ピペリジン類、



のような2,5-置換テトラヒドロピラン、
CH₃CH₂OC(CH₃)₂CH₂CH₃ のような2,5-置換テトラヒドロフランなどを例示することができる。

また(C)成分として使用できるケトンとしては、
例えばジ-tert-ブチルケトン、オルソトリル

-t-ブチルケトン、メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェニルケトン、ジオルソトリルケトンなどを例示することができる。

これらの中では、2,2,6,6-テトラメチルピベリジン、2,6-ジイソプロピルピベリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、2,5-ジイソプロピルピロリジンなどの骨格を有する化合物が好ましく、とりわけ2,2,6,6-テトラメチルピベリジンが好ましい。

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどであり、これらは単独重合のみならずランダム共重合やプロック共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。

重合は、液相、気相の何れの相においても行う

意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、又各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。又更に重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であつても良いし、オレフィン零圧気下であつても良い。

オレフィンの重合温度は、好ましくは約20ないし約200℃、一段好ましくは約50ないし約180℃程度、圧力は常圧ないし約100kPa/cm²、好ましくは約2ないし約50kPa/cm²程度の加压条件下で行うのが好ましい。重合は、固分式、半連續式、連續式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うこととも可能である。

本発明においては、とくに炭素数3以上のの一オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。また、従来提案の同様な固体・

ことができる。液相重合を行う場合は、ヘキサン、ヘブタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。触媒の使用量は、反応容積1L当たり、(A)成分をチタン原子に換算して約0.0001ないし約1.0ミリモル、(B)成分を(A)成分中のチタン原子1モルに対し、(B)成分中の金属原子が約1ないし約2000モル、好ましくは約5ないし約500モルとなるよう、また(C)成分を、(B)成分中の金属原子1モル当たり、(C)成分中のヘテロ原子換算で約0.001ないし約10モル、好ましくは約0.05ないし約1モルとなるようにするのが好ましい。

これらの各触媒成分(A)(B)(C)は重合時に三者を接触させても良いし、又重合前に接触させても良い。この重合前の接触に当つては、任

触媒成分を用いたオレフィン重合においては、多くの場合、水素の使用によつてマルトイソデックスの大きい重合体を得ようとすると立体規則性が少なからず低下する傾向にあつたが、本発明を採用すれば、この傾向を低減させることも可能である。古らに高活性であることに関連して、単位固体触媒成分当りの重合体収量が、同一の立体規則性指標の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、成形に際し金属の発酵傾向を顕著に抑えることができる。

又従来の触媒系に比べ少ない水素等の分子量調節剤にて重合体のマルトイソデックスを達成する事ができるばかりでなく、悪くべき事に、この水素等の分子量調節剤の添加量を増やす事により、触

媒系の活性がむしろ向上する傾向を示すと言う特長をもつ。これは従来触媒系にはなかつたことであり、従来触媒系では高メルトイソブチクス重合体を得ようとした場合、水素等分子量調節剤添加量を増やす事により、オレフィンモノマーの分圧が低下し、その結果、重合系の活性が必然的に低下してしまつた説であるが、本発明による触媒系ではこれ等の問題をも全く引き起さず、むしろ活性は向上する方向となる。

又、従来触媒系では重合時間の経過に伴ない活性の低下が生じるが、本触媒系では、ほとんどそれも認められない為、例えば多段連続重合での使いにおいて重合体製造量の大軒をアップにつながる。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

〔固体触媒成分（A）の調製〕

150 ml の四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃ 2 時間の搅拌混合を行なつた。更に該反応物より反応固体物を汎過にし採取し十分な量の精製ヘキサンにて洗浄する事により固体触媒成分（A）を得た。該成分は原子換算でチタン 2.3 重量%、塩素 6.4 重量%、マグネシウム 2.1.0 重量%であつた。

〔重合〕

内容積 2 l のオートクレーブに精製ヘキサン 750 ml を挿入し、室温プロピレン零圧気下トリエチルアルミニウム 2.51 mmol、2,2,6,6-テトラメチルビペリジン 0.126 mmol 及び前記触媒成分（A）をチタン原子換算で 0.015 mmol 挿入した。水素 200 ml を導入した後、70℃ に昇温し、2 時間重合を行つた。重合中の圧力は 7 kPa/cm² G に保つた。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを汎過

特開昭58-138706 (11)

内容積 2 l の高速搅拌装置（特殊機化工業製）を十分 N₂ 換換したのち、精製灯油 7.00 ml、市販 MgCl₂ 1.0 g、エタノール 24.2 g および商品名エマゾール 320（花王アト拉斯社製、ソルビタンジステアレート）3 g を入れ、系を搅拌下に昇温し、120℃ にて 800 rpm で 30 分搅拌した。高速搅拌下、内径 5 mm のチフロン製チューブを用いて、あらかじめ 10℃ に冷却された精製灯油 1 ml を張り込んである 2 l ガラスフラスコ（搅拌棒付）に移液した。生成固体を汎過により採取し、ヘキサンで十分洗浄したのち相体を得た。

該相体 7.5 g を室温で 150 ml の四塩化チタン中に懸濁させた後 120℃ に搅拌下昇温した、昇温途中 80℃ でフタル酸ジイソブチル 1.8 ml を添加し該系を 120℃ に昇温した 120℃ 2 時間の搅拌混合の後、固体部を汎過により採取し、再び

し、白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は 53.9.7 g であり、沸とうローハブタンによる抽出残率は 9.7.7%、M.I. は 1.0、その見掛け密度は 0.46 g/ml であつた。一方液相部の液体により溶解可溶性重合体 3.6 g を得た。したがつて活性は 36,200 g-PP/mm²-l-T¹ であり、トータル IJ は 96.9% であつた。

実施例 2

〔固体触媒成分（A）の調製〕

無水塩化マグネシウム 2.0 g、フタル酸ジイソブチル 8.0 ml 四塩化チタン 3.3 ml および助剤としてシリコン油（信越化学社製 TSS-451、20 cm³ 13.0 ml を塩素零圧気中直徑 1.5 mm のステンレス鋼（SOS-321）製ポール 2.8 ml を収容した内容積 800 ml、内直徑 1.00 mm のステンレス鋼（SOS-321）製ポールミル容器に挿入し、精

毎の加速度 7 G で 24 時間接触させる。得られた共粉砂物 1.5 g を 1, 2-ジクロロエタン 150 mL 中に懸濁させ、80°C で 2 時間攪拌下に接触した後、固体部を沪過によって採取し、洗液中に遊離の 1, 2-ジクロロエタンが検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後乾燥し、触媒成分 (A) を得る。該成分は原子換算でチタン 3.2 重量%、塩素 6.0.0 重量%、マグネシウム 1.7.0 重量% であつた。

〔混合〕

内容積 2 L のオートクレーブに精製ヘキサン 750 mL を挿入し、窒素プロピレン雰囲気下トリエチルアルミニウム 2.5 1 mmol, 2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン 0.25 mmol 及び前記触媒成分 (A) をチタン原子換算で 0.015 mmol 1 挿入した。水素 200 mL を導入した後、70°C に昇温し、2 時間重合を行つた。重合中の

内直徑 100 mm のステンレス鋼 (SUS-321) 製ボールミル容器に挿入し、衝撃の加速度 7 G で 24 時間接触させる。得られた共粉砂物 1.5 g を四塩化チタン 150 mL 中に懸濁させ、110°C で 2 時間攪拌下に接触した後、固体部を沪過によつて採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後乾燥し、触媒成分 (A) を得る。該成分は原子換算でチタン 3.8 重量%、塩素 5.9.0 重量%、マグネシウム 1.6.0 重量% であつた。

〔混合〕

実施例 2 と同様な方法でプロピレン重合を行なつた。結果を表-1 に示す。

実施例 4

〔固体触媒成分 (A) の調製〕

無水塩化マグネシウム 4.76 g (5.0 mmol)、デカン 25 mL および 2-エチルヘキシルアルコール

圧力は 7 kPa/cm² に保つた。

重合終了後、生成重合体を含むスラリーを沪過し、白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収率は 35.1.0 % であり、沸とうローハブタンによる抽出残率は 9.5.0 %、M.I は 5.1、その見掛密度は 0.38 g/cm³ であつた。一方液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体 6.7 g を得た。したがつて活性は 23.800 g-PP/mmole-Ti であり、トータル活性は 93.2 % であつた。

実施例 3

〔固体触媒成分 (A) の調製〕

無水塩化マグネシウム 2.0 g、フタル酸ジイソブチル 8.0 mL および溶解放剤としてシリコン油 (信越化学社製 TSS-451, 20 cSt) 3.0 mL を窒素雰囲気中直徑 15 mm のステンレス鋼 (SUS-321) 製ボール 2.8 L を収容した内容積 800 mL

ル 23.4 mL (150 mmol) を 130°C で 2 時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 1.1 1 g (7.5 mmol) を添加し、130°C にて更に 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を窒素に冷却した後、-20°C に保持された四塩化チタン 200 mL (1.8 mol) 中に 1 時間に渡つて全量滴下挿入する。挿入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110°C に昇温し、110°C に達したところでジイソブチルフタレート 2.68 mL (12.5 mmol) を添加し、これより 2 時間間隔にて攪拌下保持する。2 時間の反応終了後熱沪過にて固体部を採取し、この固体部を 200 mL の TiCl₄ にて再膨脹させた後、再び 110°C で 2 時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱沪過にて固体部を採取し、110°C デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン

特開昭58-138706(13)

マロン酸ジエチル 1.3 ml に変えた以外は実施例 1 に記載の方法を用い固体触媒成分 (A) を調製した。

[重合]

実施例 2 に記載の方法を用いプロピレン重合を行なつた。結果を表一 1 に示した。

実施例 10、11、12、13、14、15

[固体触媒成分 (A) の調製]

実施例 2 に記載のフタル酸ジイソブチル 8.0 ml を、マレイン酸ジローブチル 6.9 ml、イタコン酸ジローブチル 5.3 ml、2-アリルマロン酸ジエチル 5.9 ml、イソブチルメタクリレート 6.7 ml、ジフェニルカーボネート 6.3 ml、ビバリン酸エチル 5.5 ml に変えた以外は実施例 2 に記載の方法に依り、固体触媒成分 (A) を調製した。

[重合]

実施例 10、11、12 については実施例 2 に

化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体 Ti 触媒成分 (A) はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られた固体 Ti 触媒成分 (A) の組成はチタン 3.1 重量%、塩素 5.6.0 重量%、マグネシウム 7.0 重量% およびジイソブチルフタレート 20.9 重量% であつた。

[重合]

実施例 2 と同様な方法でプロピレン重合を行なつた。結果を表一 1 に示す。

実施例 5、6、7、8、9

[固体触媒成分 (A) の調製]

実施例 1 に記載のフタル酸ジイソブチル 1.3 ml を、フタル酸ジエチル 1.0 ml、フタル酸ジローブチル 1.8 ml、フタル酸モノエチル 1.2 ml、ローブチルマロン酸ジエチル 1.4 ml、iso-ブロピル

記載の 2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン
総加量 0.25 mmol を 0.50 mmol に変え、又実
施例 13、14、15 については 0.84 mmol に
変えた以外は実施例 2 に記載の方法によりプロピ
レン重合を行なつた。結果を表一 1 に示した。

[比較例]

[固体触媒成分 (A) の調製]

実施例 1 に記載の方法にて、調製した粗体を用
い特開昭56-135103、実施例 14 に記載
の方法にて Ti 含有触媒成分を調製した。即ち本
出願実施例 1 に記載のフタル酸ジイソブチル 1.3
ml を安息香酸エチル 1.83 ml に変え、更に、四塩
化チタンとの接触反応温度 120°C 及び 130°C
を 100°C 及び 110°C に変えた以外は本出願実
施例 1 に記載の方法に従がい固体触媒成分 (A)
を調製した。

[重合]

実施例 13 と同様な方法にてプロピレン重合を行なつた。結果を表一 1 に示した。

比較例 2

[固体触媒成分 (A) の調製]

実施例 2 に記載のフタル酸ジイソブチル 8.0 ml を安息香酸エチル 6.0 ml に変えた以外は実施例 2 に記載の方法に依り固体触媒成分 (A) を調製した。

[重合]

実施例 2 と同様の方法に依りプロピレン重合を行なつた。結果を表一 1 に示した。

実施例 16、17、18、19

実施例 1 に於いて、重合時添加する 2, 2, 6,
6-テトラメチルビペリジン 0.126 mmol を、
4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラ
メチルビペリジン、0.837 mmol 及びビス(2,
2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン)セ

ペケート 0.837 mmol、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン 0.502 mmol 及び N-ジエチルアルミニウム-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン 0.837 mmol に変えた以外は実施例 1 と同様な方法にてプロピレン重合を行なつた。結果を表-1 に示した。

実施例 2-0

[固体触媒成分 (A') の処理]

十分 N_2 置換された 400 mL の複拌機付反応器に精製ヘキサン 200 mL、トリエチルアルミニウム 1.20 mmol、2,2,6,6-テトラメチルビペリジン 6.0 mmol 及び実施例 1 に示した固体触媒成分 (A') を Ti 原子換算で 3 mmol 添加し、室温にて 1 時間攪拌混合した。上記固体触媒成分 (A') を含むヘキサンスラリー液を伊過する事により液層部を除去した後、更にヘキサン 300 mL を添加し、固体物質をヘキサン中に十分懸濁させ

特開昭58-138706 (14)
た後、再度伊過にて、液層部を除去した。この様にして固体触媒成分 (A') の処理物を得た。

[プロピレン重合]

内容積 2 L のオートクレーブに精製ヘキサン 750 mL を装入し、室温プロピレンガス気下、トリエチルアルミニウム 0.75 mmol 及び前記触媒成分 (A') の処理物をチタン原子換算で 0.015 mmol 装入した。水素 200 mL を導入した後 70°C に昇温し、2 時間のプロピレン重合を行なつた。重合中の圧力は 7 MPa に保つた。結果を表-1 に示した。

実験番号	触媒 番号	固体触媒 エステル	重合条件			N 合成物 モル比	A' N 合成物 モル比
			Ti	C1	Mg		
1	1	フタル酸ジイソブチル	2.3	6.4	2.1	2,2,6,6-テトラメチルビペリジン	2.0
3	3		3.8	5.9	1.6		1.0
2	2		3.2	6.0	1.7		1.0
4	4		2.4	6.3	2.0		1.0
5	5	フタル酸ジエチル	4.0	6.1	1.6		1.0
6	6	フタル酸ジロヘプチル	2.1	6.5	2.0		1.0
7	7	フタル酸モノエチル	2.8	6.0	1.9		1.0
8	8	ノブチルマロニ酸ジエチル	2.6	6.4	2.0		1.0
9	9	180 プロピタマロニ酸ジエチル	3.0	6.1	1.9		1.0
10	10	ヤレイン酸ジロブチル	1.9	5.8	2.1		5
11	11	1-タコシジロブチル	4.1	6.3	2.0		5
12	12	2-アリルマロニ酸ジエチル	1.8	5.9	2.0		5
13	13	エチルメタクリレート	2.8	5.8	2.0		5
14	14	ジフェニルカーボネート	2.0	6.3	1.9		5
15	15	ビペリジン酸エチル	2.4	6.3	1.9		5
比較例 1		安息香酸エチル	4.3	5.9	1.8		3
比較例 2			2.9	6.5	2.0		1.0
16	16	フタル酸ジイソブチル	2.3	6.4	2.1	4-ペシジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン	3
17	17		2.3	6.4	2.1	(2,2,6,6-テトラメチルビペリジン) 2-4-ヒドロキシ-1-エバグリル	3
19	19		2.3	6.4	2.1	N-ジエチルアルミニウム-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン	5
18	18		2.3	6.4	2.1	N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン	3
20			2.3	6.4	2.1	2,2,6,6-テトラメチルビペリジン***	1

実験例 番号	パウダー粒度 (μ)	ヘキサン可溶 割合体積 (P)	沸騰ヘキサン 揮発出率 (%)	溶性 $\eta\text{-PP}$ $\text{mm} \cdot \text{dl}^{-1}\text{d}^{-1}$		全重合体 のII (%)	M1
				溶性	不溶		
1	539.7	4.0	97.7	36200	96.9	1.0	
3	351.0	6.1	96.0	23800	94.4	5.3	
2	378.3	5.6	96.9	26600	95.5	9.4	
4	529.3	4.9	97.3	22300	95.9	3.6	
5	302.3	2.3	97.6	20200	96.9	3.8	
6	394.6	4.9	97.5	26600	96.3	4.7	
7	140.3	1.2	97.4	9400	96.6	8.8	
8	285.5	3.9	96.5	19300	95.2	5.4	
9	209.4	2.3	96.0	14100	95.0	7.8	
10	148.3	1.8	95.8	10000	94.7	9.3	
11	167.3	4.1	95.9	11400	93.6	7.8	
12	212.2	1.5	97.6	14200	96.9	4.3	
13	137.0	2.9	94.9	9300	92.9	5.6	
14	167.3	4.7	94.2	11500	91.6	6.3	
15	162.6	4.9	95.0	11200	92.2	5.1	
比較例1	365.6	61.0	81.8	28400	70.1	7.7	
比較例2	433.7	—*	—*	28900	59.7	11.0	
16	16.6.6	4.7	94.3	11400	91.7	16.5	
17	174.5	4.9	94.5	12000	91.9	18.3	
19	167.5	4.6	95.3	11500	92.7	11.3	
18	197.1	5.5	94.2	13600	91.6	7.8	
20	475.0	5.8	95.7	32100	94.6	1.2	

* 全重合体を採取し、これを全量称量した。

** プロピレン重合時に添加せず。

昭 62. 9. 14 発行

手 続 案 正 善

昭和 62 年 5 月 27 日

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 19679 号 (特開 昭
58-138706 号、昭和 58 年 8 月 17 日
発行 公開特許公報 58-1388 号掲載) につ
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 1 (3)

Int. C1.	識別記号	序内整理番号
C08F 10/00		
4/02		
4/64	101	8319-11

特許庁長官 黒田 明雄 敦

1. 事件の表示

昭和 57 年特許願第 19679 号

2. 発明の名称

オレフィンの重合法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 甲 107

住 所 東京都港區赤坂 1 丁目 9 番 15 号
日本自動車会館
氏 名 (607B) 弁理士 小田島 平吉
(ほか 1 名)

電 話 585-2256

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り。

(別 紙)

(1). 明細書第 29 頁 4 行に、「炭素数 3 又は

4 の」

とあるを、

「炭素数 2 又は 3 の」

と訂正する。